

29.10.2004

PA 1195609

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

July 19, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/518,660

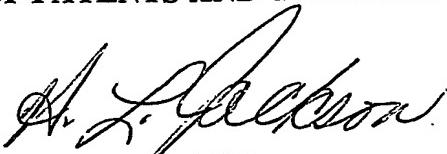
FILING DATE: November 12, 2003

REC'D 18 NOV 2004

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

H. L. JACKSON
Certifying Officer

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

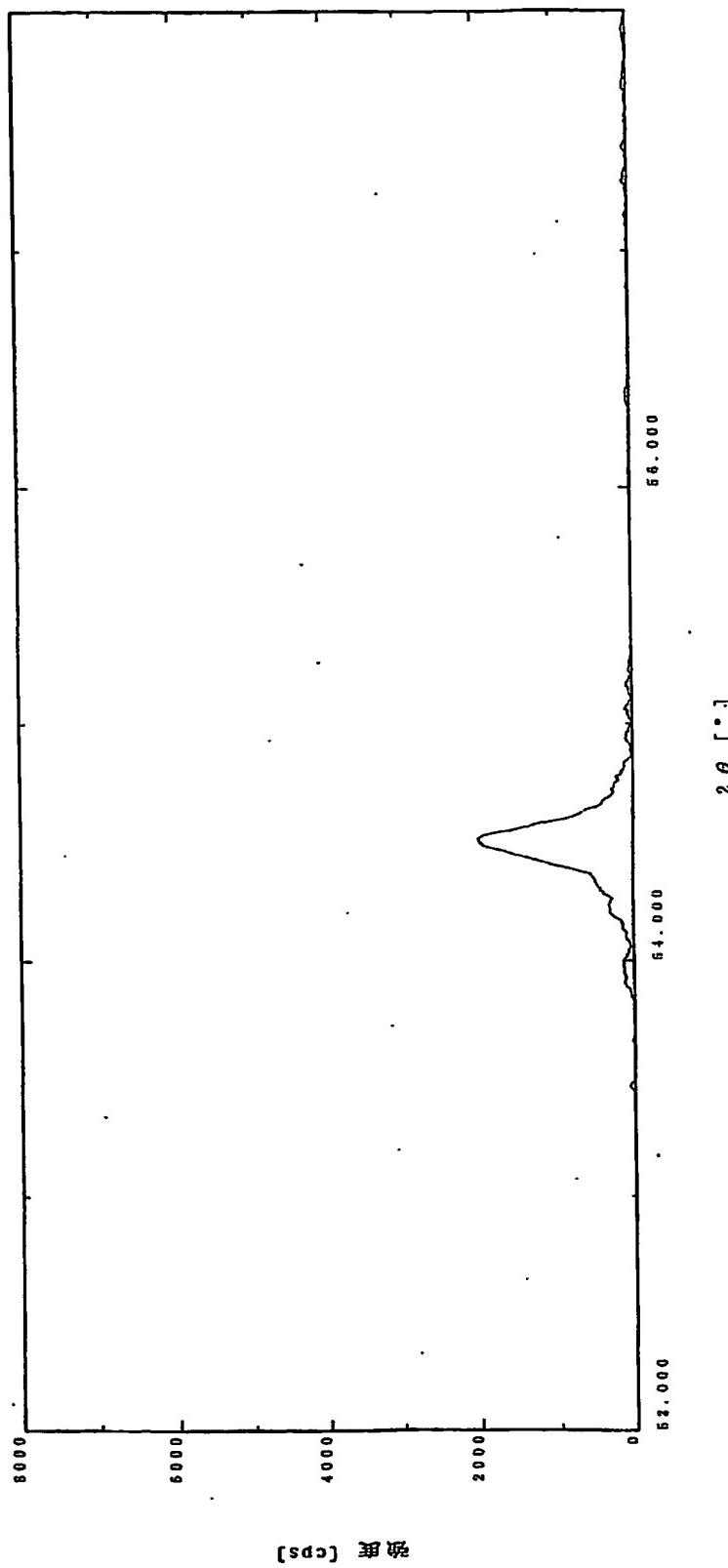
This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)			
Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Chiaki SOTOWA		Kawasaki	JAPAN
Masataka TAKEUCHI		Kawasaki	JAPAN
Akinori SUDOH		Omachi	JAPAN
<input type="checkbox"/> Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto			
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max) CARBON MATERIAL FOR BATTERY ELECTRODE AND PRODUCTION METHOD AND USE THEREOF			
CORRESPONDENCE ADDRESS <i>Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:</i>			
WASHINGTON OFFICE 23373 <small>CUSTOMER NUMBER</small>			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
<input checked="" type="checkbox"/> Specification <i>Number of Pages</i>		18 (Japanese Language)	<input type="checkbox"/> CD(s), Number _____ <input type="checkbox"/> Other (specify) _____
<input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s) <i>Number of Sheets</i>		4	
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT			
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.			FILING FEE AMOUNT (\$) <small>22387 U.S.P.T.O. 60/513660 12/03</small>
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
<input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government. <input checked="" type="checkbox"/> No. <input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: <hr/>			

Respectfully submitted,

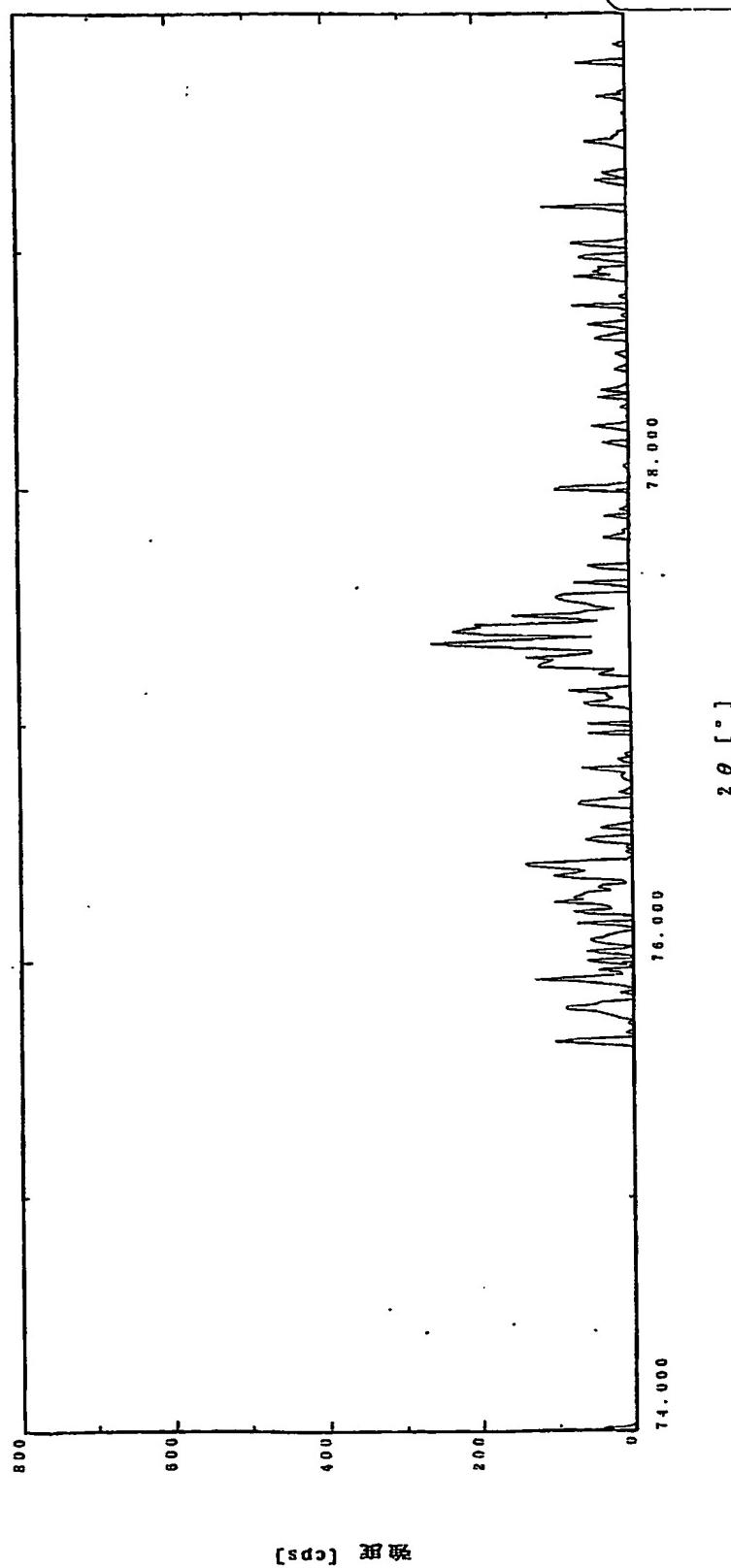
SIGNATURE Sheldon I. LandsmanDATE November 12, 2003TYPED or PRINTED NAME Sheldon I. LandsmanREGISTRATION NO. 25,430TELEPHONE NO. (202) 293-7060DOCKET NO. P78376**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

【書類名】図面
【図1】



(1/4)

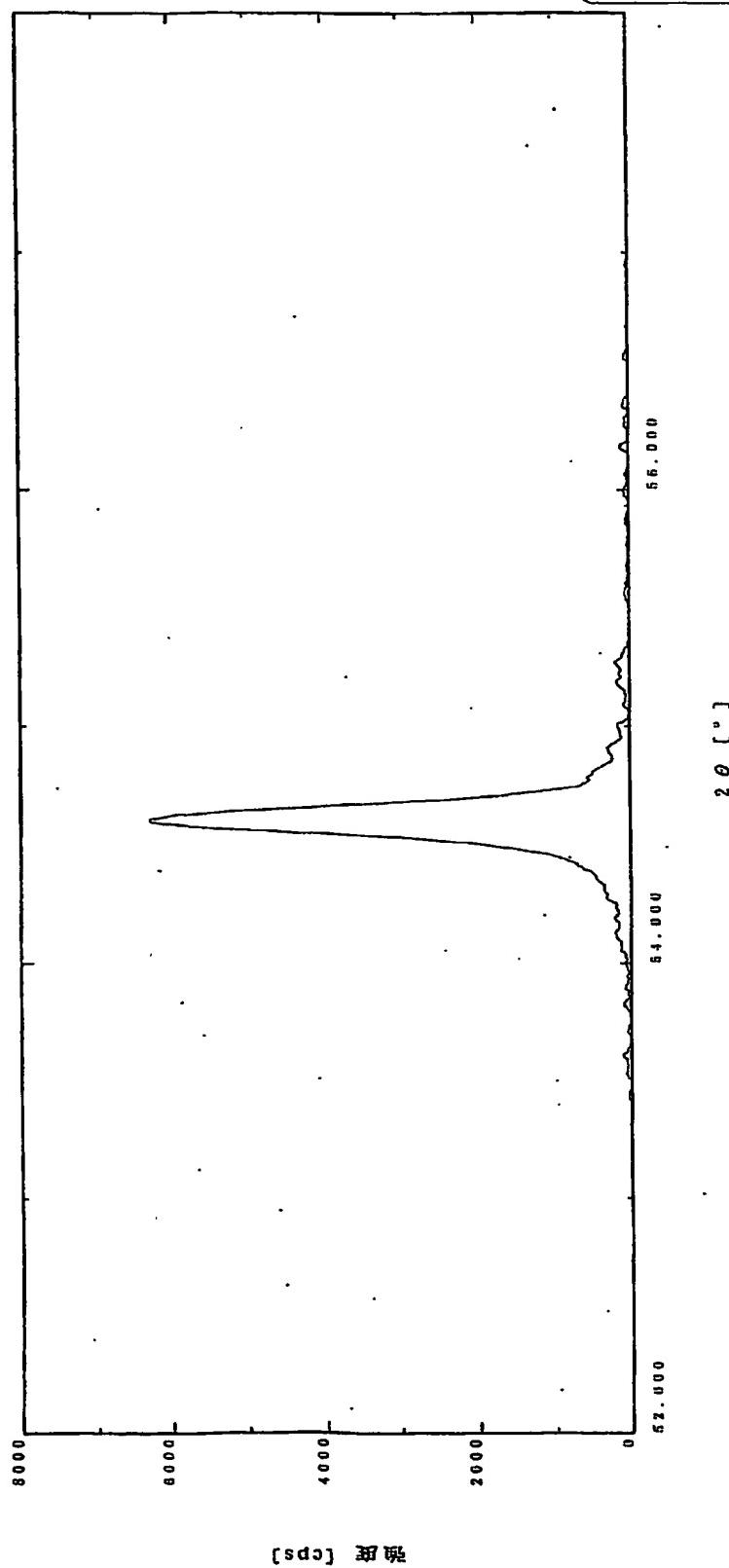
【図2】



(2/4)

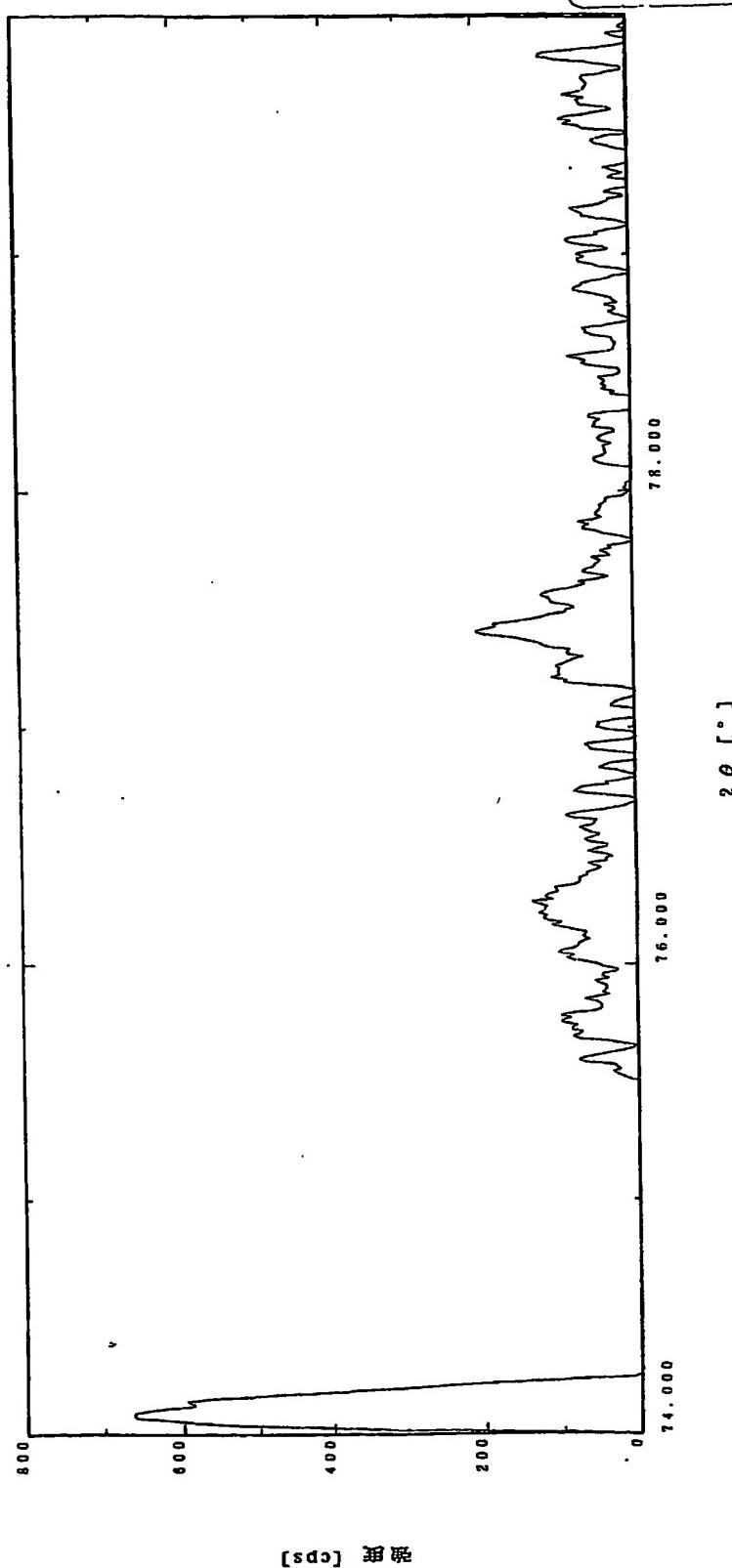
【図3】

Chiaki SUZUWA, et al.
CARBON MATERIAL FOR BATTERY
ELECTRODE AND PRODUCTION.....
P78376 November 12, 2003
Sheldon I. Landsman (202) 293-7060
3 of 4



(3/4)

【図4】



(4/4)

PATENT APPLICATION SERIAL NO. _____

U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
PATENT AND TRADEMARK OFFICE
FEE RECORD SHEET

11/14/2003 MHEKONEN 00000147 60518660
01 FC:1005 160.00 OP

PTO-1556
(5/87)

【書類名】明細書

【発明の名称】電池電極用炭素材料、その製造方法及び用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、充放電容量が大きく、充放電サイクル特性、大電流負荷特性に優れた電池の電極材料、特に非水電解質二次電池用の電極材料、それを用いた電極及び非水電解質二次電池に関し、特にリチウム二次電池の負極材、それを用いた負極及びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯機器の小型軽量化及び高性能化に伴い、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池、すなわちリチウムイオン二次電池の高容量化が益々求められている。リチウムイオン二次電池に使用する負極材料としては、主にリチウムイオンを層間に挿入可能な材料である黒鉛微粉が用いられている。黒鉛は結晶性が発達しているものほど高い放電容量を示すため、天然黒鉛を頂点とする結晶性の高い材料をリチウムイオン二次電池の負極材に使用する検討がなされている。黒鉛材料を使用したときの放電容量の理論容量は372 mAh/gであるが、近年では実用領域での放電容量が350～360 mAh/gという理論容量に近い材料も開発されている。

このように重量あたりの放電容量は理論値に近づいているため、最近は電池容器内の材料の充填密度を高めて、体積あたりの放電容量を高めるべく、電極を高圧で作製し、高密度化する傾向にある。

【0003】

黒鉛の結晶性が高くなるに伴い電解液の分解によると思われるクーロン効率（「1回目の放電容量／充電容量」）の低下、不可逆容量の増加が問題視されていた（非特許文献1）。そこでこの問題を解決すべく、結晶性の高い炭素材料の表面を非晶質炭素で覆うことにより、電解液の分解によると思われるクーロン効率の低下や不可逆容量の増加、サイクル特性の低下が抑えられ、結晶性の高い炭素材料を使用した負極材料が提案されている（特許文献1、特許文献2）。しかしながら、特許文献1の技術によれば、結晶性の高い炭素材料の表面にCVD法（気相法）により非晶質炭素層を形成するため、コスト面、量産性などの面で、実用上大きな問題がある。また、非晶質炭素層を覆ういわゆる二層化した負極材料では非晶質炭素層のデメリット（低容量、低クーロン効率等）の問題が残る。特許文献2などには、コスト面及び量産性からは有望である液相炭素化を利用した手法が記載されているが、非晶質炭素層のデメリットは同様に残っている。

【0004】

また、天然黒鉛のような高結晶性の黒鉛粒子は、加圧により変形、層構造が配向しやすいため、電極作製時に塗布、加圧プレスした際に、変形・配向し、電極としての剥離や電解液含浸性悪化、電流負荷特性やサイクル特性の悪化を引きおこしていた。この問題は上述したような非晶質炭素層を被覆した場合にも完全には解消されていない。

【0005】

【非特許文献1】J. Electrochem. Soc., 117卷, 1970年, 22頁

【特許文献1】特許第2643035号明細書

【特許文献2】特許第2976299号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、芯材の炭素質粒子、特に天然黒鉛粒子に他の炭素材料を複合、さらには一体化させた、粒子径が数十nm～百μmレベルであり、粒子の表面から中心部分までほぼ均一な構造を有する炭素粒子を作成することにより、加圧による変形、配向が少なく、放電容量が大きく、クーロン効率、サイクル特性に優れ、高電流も可能で、不可逆容量の小さい電池用電極材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、従来技術の問題点に鑑みて上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、高結晶性の一定の粒径の黒鉛粒子に一定量の有機物を均一に含浸、複合させた後には、有機物を高温で炭化することにより、粒子の表面から中心部分までほぼ均一な構造を有する炭素粒子が作成でき、この炭素粒子の所定の加圧成形体について測定されるX線回折スペクトルでの004面に帰属されるピークに対する110面のピーク強度比が特定の値（0.1以上）であるときに、高結晶性の黒鉛粒子の高い放電容量を損ねることなく、加圧による変形・配向が少なく、クーロン効率、サイクル特性、高電流特性に優れ、不可逆容量の小さい電池用電極材料を得られることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち本発明は、以下に示す電池電極用炭素材料、その製造方法及びその用途に関する。

[1] 炭素質粒子に重合体原料としての有機化合物を付着及び／または浸透させ前記有機化合物を重合させた後1800～3300℃の温度で熱処理して得られる、炭素質粒子と有機化合物由来炭素材料とが複合化した炭素粉材料を含む電池電極用炭素材料であって、バインダー樹脂との混合物を10³kg/cm²以上の圧力でプレスした条件で測定されるX線回折スペクトルでの004面に帰属されるピークに対する110面のピーク強度比が0.1以上であることを特徴とする電池電極用炭素材料。

[2] 炭素質粒子が、天然黒鉛粒子、石油系ピッチコーカスからなる粒子、または石炭系ピッチコーカスからなる粒子である前記1に記載の電池電極用炭素材料。

[3] 炭素質粒子が、X線回析スペクトルの002面のC₀が0.670nm以上である高結晶性天然黒鉛粒子である前記1記載の電池電極用炭素材料。

[4] 黒鉛粒子の平均粒径が40μm以下である前記3に記載の電池電極用炭素材料。

[5] 有機化合物由来炭素材料が黒鉛化されている前記1に記載の電池電極用炭素材料。

[6] 有機化合物由来炭素材料の質量が、芯材の炭素質粒子100質量部に対して5～200質量部である前記1に記載の電池電極用炭素材料。

[7] 電池電極用炭素材料を構成する粒子の表面から中心部分まで黒鉛結晶組織の領域とアモルファス組織の領域が分散して存在する前記1に記載の電池電極用炭素材料。

[8] 電池電極用炭素材料の各粒子を薄片に切断した断面の透過型電子顕微鏡における明視野像で、任意に選ばれた一辺が5μmの正方形領域の制限視野回折パターンにおいて、2つ以上のスポット状の回折パターンを有する領域と、(002)面に由来する一つのスポットのみ現れる領域の比率が、面積比で99～30：1～70である前記1に記載の電池電極用炭素材料。

[9] ホウ素を10ppm～5000ppm含有する前記1に記載の電池電極用炭素材料。

[10] 炭素粉材料粒子の平均粒子径が1～40μmで、フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が0.85～0.99である前記1に記載の電池電極用炭素材料。

[11] 繊維径2～1000nmの炭素繊維を含む前記1に記載の電池電極用炭素材料。

[12] 炭素繊維の少なくとも一部が炭素粉材料表面に付着している前記11に記載の電池電極用炭素材料。

[13] 炭素粉材料100質量部に対して、炭素繊維を0.01～20質量部含む前記11または12に記載の電池電極用炭素材料。

[14] 炭素繊維がアスペクト比10～15000の気相法炭素繊維である前記11乃至13のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

[15] 気相法炭素繊維が2000℃以上で熱処理された黒鉛系炭素繊維である前記14に記載の電池電極用炭素材料。

[16] 気相法炭素繊維が、内部に中空構造を有するものである前記14または15に記載の電池電極用炭素材料。

[17] 気相法炭素繊維が、分岐状炭素繊維を含む前記14乃至16のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

[18] 気相法炭素繊維のX線回折法による(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.344 nm以下である前記14乃至17のいずれかに記載の電池電極用炭素材料。

[19] 炭素粉材料が、以下の(1)～(6)の要件の1つ以上を満足することを特徴とする、前記1～18のいずれかに記載の電池電極用炭素材料：

(1) フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が0.85～0.99、

(2) X線回折測定での(002)面の C_0 が0.6703～0.6800 nm、La(a軸方向の結晶子サイズ) > 100 nm、Lc(c軸方向の結晶子サイズ) > 100 nm、

(3) BET比表面積が0.2～5 m²/g、

(4) 真密度が2.21～2.23 g/cm³、

(5) レーザーラマンR値(レーザーラマンスペクトルによる1580 cm⁻¹のピーク強度に対する1360 cm⁻¹のピーク強度比)が0.01～0.9、

(6) レーザー回折法による平均粒子径が10～40 μm。

[20] 初回の放電容量が340 mA h/g以上である前記1に記載の電池電極用炭素材料。

[21] 炭素質粒子に、重合体原料としての有機化合物またはその溶液を付着及び/または浸透させる工程、前記有機化合物を重合させる工程、及び1800～3300℃の温度で処理して炭化及び/または黒鉛化する工程を有することを特徴とする、炭素質粒子に有機化合物由来炭素材料が複合化された炭素粉材料からなり、前記炭素粉材料とバインダーの混合物を10³ kg/cm²以上の圧力でプレスした試料について測定されるX線回折スペクトルでの004面に帰属されるピークに対する110面のピーク強度比が0.1以上である電池電極用炭素材料の製造方法。

[22] 有機化合物を重合させる工程が100～500℃の温度での熱処理であり、炭化及び/または黒鉛化する工程における熱処理が2300℃～3300℃の温度で行う前記21に記載の電池電極用炭素材料の製造方法。

[23] 炭素質粒子が、天然黒鉛粒子である前記21または22に記載の電池電極用炭素材料の製造方法。

[24] 炭素質粒子に、重合体原料としての有機化合物及び繊維径2～1000 nmの炭素繊維を含む混合物またはその溶液で処理し、炭素質粒子に有機化合物を付着及び/または浸透させ炭素繊維を接着させる工程、前記有機化合物を重合させる工程、及び1800～3300℃の温度で熱処理する工程を有することを特徴とする、炭素質粒子に有機化合物由来炭素材料が複合化され炭素繊維の少なくとも一部が付着した炭素粉材料からなり、かつ前記炭素粉材料とバインダーの混合物を10³ kg/cm²以上の圧力でプレスした試料について測定されるX線回折スペクトルでの004面に帰属されるピークに対する110面のピーク強度比が0.1以上である電池電極用炭素材料の製造方法。

10面のピーク強度比が0.1以上である電池電極用炭素材料の製造方法。

[25] 前記21乃至24のいずれかに記載の電池電極用炭素材料の製造方法により得られる電池電極用炭素材料。

[26] 前記1乃至20及び25のいずれかひとつに記載の電池電極用炭素材料とバインダーを含む電極ペースト。

[27] 前記26に記載の電極ペーストの成形体からなる電極。

[28] 成形体について測定されるX線回折スペクトルにおける004面に帰属されるピークに対する110面のピーク強度比が0.1以上である前記27に記載の電極。

[29] 前記27または28に記載の電極を構成要素として含む電池。

[30] 前記27または28に記載の電極を構成要素として含む二次電池。

[31] 非水系電解液及び／または非水系高分子電解質を用い、前記非水系電解液及び／または非水系高分子電解質に用いられる非水系溶媒にエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、及びビニレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種が含まれることを特徴とする前記30に記載の二次電池。

[32] 芯材の炭素質粒子に重合体原料としての有機化合物を付着及び／または浸透させ前記有機化合物を重合させた後1800～3300℃の温度で焼成して得られる、炭素質粒子と有機化合物由来炭素材料とを複合化した炭素粉材料からなる電池電極用炭素材料の評価方法であって、前記炭素粉材料とバインダー樹脂との混合物を10³kg/cm²以上の圧力でプレスした条件で測定されるX線回折スペクトルでの004面に帰属されるピークに対する110面のピーク強度比(0.1)を指標にして評価することを特徴とする電池電極用炭素材料の評価方法。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】

【炭素質粒子】

本発明において、芯材となる炭素質粒子の種類はリチウムイオンが挿入放出可能であれば特に限定されない。リチウムイオン挿入放出量ができるだけ大きい方が好ましく、そのような観点から、天然黒鉛のような高結晶性黒鉛が好ましい。高結晶性黒鉛としてはX線回折測定での002面のC₀が0.6703～0.6800nmでL_a(a軸方向の結晶子サイズ)>100nm、L_c(c軸方向の結晶子サイズ)>100nm、でレーザーラマンR値0.01～0.9(R値：レーザーラマンスペクトルによる1580cm⁻¹のピーク強度に対する1360cm⁻¹のピーク強度比)のものが好ましい。

【0010】

また、炭素質粒子としては、後工程の1800～3300℃での加熱処理により黒鉛化する易黒鉛化炭素材料(ソフトカーボン)からなる粒子も使用できる。具体的には、石油系ピッチコークス、石炭系ピッチコークスなどのコークス類からなる粒子等が挙げられる。

【0011】

本発明において芯材として好ましく使用される黒鉛粒子の形状は、塊状、鱗片状、球状、繊維状等の形状を有するものでよいが、好ましくは球状、塊状のものである。この黒鉛粒子芯材はフロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が0.85～0.99であることが好ましい。平均円形度が0.85より小さいと電極成形時の充填密度が上がらないため体積当たりの放電容量が低下する。また、平均円形度が0.99より大きい場合は、微粉部分は円形度が低いため微粉部分がほとんど含まれないことになり、電極成形時の放電容量が上がらない。更に該円形度の値は、0.90未満の粒子の含有率が2～20

個数%の範囲に制御されていることが好ましい。平均円形度は、例えば、メカノフージョン（表面融合）処理のような粒子形状制御装置を使用して調整することができる。

【0012】

炭素質粒子は、レーザー回折散乱法による平均粒子径が $10\sim40\mu m$ であることが好ましい。より好ましくは $10\sim30\mu m$ である。また、 $1\mu m$ 以下及び/または $80\mu m$ 以上の粒子を実質的に含まない粒度分布がよい。これは粒度が大きいと、電極用炭素材料としたときの炭素粉の粒度も大きくなつて、二次電池負極材として用いた場合に充放電反応によって微粒子化が生じ、サイクル特性が低下するからである。また、粒度が小さいとリチウムイオンと電気化学的な反応に効率よく関与できない粒子となり、容量、サイクル特性が低下する。

【0013】

粒度分布を調整するためには公知の粉碎方法、分級方法を利用することができる。粉碎装置としては、具体的にはハンマーミル、ジョークラッシャー、衝突式粉碎器等が挙げられる。また、分級方法としては、気流分級、篩による分級が可能である。気流分級装置としては例えばターボクライファイヤー、ターボプレックス等が挙げられる。

【0014】

炭素質粒子は、透過型電子顕微鏡における明視野像で結晶質（黒鉛結晶性）炭素部分と非晶質（アモルファス性）炭素部分の両者を有するものであつてもよい。透過型電子顕微鏡の技術は古くから炭素材料の構造解析に使用されてきた。なかでも結晶面を格子像として特に六角網面を 002 格子像として観察できる高分解能技術によって約40万倍以上に拡大することにより炭素の積層構造を直接観察できる。そのため炭素のキャラクタリゼーションの有力な手法として、結晶質炭素部分と非晶質炭素部分を透過型電子顕微鏡により解析することができる。

【0015】

具体的には、明視野画像の中の判別すべき領域について、制限視野電子回折（SAD）を実施し、そのパターンから判別を行う。詳細は、「最新の炭素材料実験技術（分析・解析編）」、炭素材料学会編（サイベック（株）），18-26頁，44-50頁、稻垣道夫他、「改訂 炭素材料入門」、炭素材料学会編、29-40頁に記載されている。

【0016】

結晶質の領域とは、例えば易黒鉛化炭素の $2800^{\circ}C$ 処理における回折パターンの特徴を示すものを指し（制限視野回折パターンにおいて、二つ以上のスポット状の回折パターンを示す）、非晶質の領域とは、例えば難黒鉛化炭素の $1200\sim2800^{\circ}C$ 処理における回折パターンの特徴示すものを指す（制限視野回折パターンにおいて、（002）面に由来する一つのスポットのみ現れる回折パターンを示す）。

【0017】

この場合の炭素質粒子は、透過型電子顕微鏡における明視野像で結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の比率が面積比で $95\sim50:5\sim50$ の範囲のものが好ましい。より好ましくは、 $90\sim50:10\sim50$ の範囲である。炭素質粒子の結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の比率が $50:50$ より小さいと、負極材として高い放電容量が得られない。また、結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の比率が $95:5$ より大きいと、結晶質の炭素部分が多いため表面を完全に炭素層で覆い尽くさないとクーロン効率、サイクル特性が低下する一方、表面を完全に覆い尽くすことによりいわゆる二層化の問題が生じ、容量が低下してしまう。

【0018】

[複合炭素粉材料]

本発明においては炭素質粒子（黒鉛粒子）芯材に炭素材料が複合されるが、その炭素材料は特に限定されない。ピッチ熱処理品、コークス、有機物熱処理物等が挙げれる。好ましくは黒鉛粒子芯材に有機化合物またはその溶液を付着及び／または浸透させる工程、更に該有機化合物を炭化及び／または黒鉛化する工程により作成される。

【0019】

本発明における黒鉛粒子芯材に付着及び／または浸透される有機化合物は、黒鉛粒子芯材に接着性を有する重合体であることが好ましい。接着性を有する重合体とは、黒鉛粉体を離れないように接触させた状態に着けるためにその両物体の間に介在することで共有結合、ファンデルワールス力、水素結合等の化学接着、アンカー効果などの物理的吸着を含めて両物体を一体化した状態にするものである。混合、攪拌、溶媒除去、熱処理等の処理において、実質的に剥離が起きない程度に圧縮、曲げ、剥離、衝撃、引っ張り、引き裂き等の力に対して抵抗力を示すものであれば重合体として適用できる。例えば、重合体としては、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種がよい。好ましくは、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂である。

【0020】

本発明における芯材として使用する黒鉛粒子に付着及び／または浸透される有機化合物としては、フェノール樹脂及び／またはその原料がさらに好ましい。フェノール樹脂を用いて焼成することにより緻密な炭素質材料が得られる。これは、フェノール樹脂原料の不飽和結合の部分が化学反応を起こし、フェノール樹脂となり、これがさらに熱処理（または焼成）過程において分解を和らげ、発泡を防ぐことによると推測される。

【0021】

フェノール類とアルデヒド類との反応によりつくられるフェノール樹脂としては、ノボラック、レゾール等の未変性フェノール樹脂や一部変性されたフェノール樹脂が使用できる。また、必要に応じて二トリルゴム等のゴムをフェノール樹脂に混合して使用できる。原料フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、C20以下のアルキル基を有するアルキルフェノール等が挙げられる。

【0022】

フェノール樹脂としては乾性油またはその脂肪酸を混合したいわゆる変性フェノール樹脂が好ましい。乾性油またはその脂肪酸を混合することにより、焼成過程における発泡がさらに抑えられより緻密な炭素質層が得られる。

【0023】

本発明の乾性油またはその脂肪酸を混合したフェノール樹脂には、先にフェノール類と乾性油とを強酸触媒存在下に付加反応させ、その後に塩基性触媒を加えて系を塩基性とし、ホルマリンを付加反応させたもの、またはフェノール類とホルマリンを反応させ、その後に乾性油を加えたものでよい。

【0024】

乾性油は薄膜にして空気中に放置すると比較的短時間に固化乾燥する性質を有する植物油であり、通常知られている桐油、アマニ油、脱水ヒマシ油、大豆油、カシューナッツ油等であり、これらはその脂肪酸でもよい。

【0025】

フェノール樹脂に対する乾性油またはその脂肪酸の割合は、例えば、フェノールとホルマリンとの縮合物100質量部に対し、乾性油またはその脂肪酸5～50質量部が適する。50質量部より多くなると、本発明における黒鉛粒子芯材に対する接着性が下がる。

【0026】

[炭素材料の複合方法]

本発明の黒鉛粒子芯材に炭素材料を複合させる方法は、黒鉛粒子芯材に有機化合物またはその溶液を付着及び／または浸透させる工程及び前記有機化合物を炭化及び／または黒鉛化する工程により行われる。また、核となる炭素質粒子に有機化合物またはその溶液を付着及び／または浸透させる工程、前記有機化合物を熱処理する工程、及び炭化及び／または黒鉛化する工程により行なうことが好ましい。有機化合物またはその溶液を付着および／または浸透させた後、炭化及び／または黒鉛化工程の前に、有機化合物を熱処理することにより、有機化合物が重合等により核となる炭素材粒子にしっかりと密着する為である。

【0027】

炭素材料の複合量は特に制限されないが、好ましくは2質量%～200質量%、さらに好ましくは4質量%～100質量%、さらに好ましくは10質量%～25質量%である。

【0028】

本発明の黒鉛粒子芯材に付着及び／または浸透させる有機物としては、重合体の原料が好ましい。原料の方が低分子量／低粘性であり、核となる炭素材粒子の内部まで均一に浸透するためである。上述したように重合体としてはフェノール樹脂が好ましく、したがって重合体原料としてはホルマリン、フェノール誘導体などのフェノール樹脂原料が好ましい。

【0029】

液相によるフェノール樹脂との複合化：

本発明において樹脂と黒鉛との複合化は、フェノール類とホルムアルデヒド類とを触媒の存在下で、黒鉛粉末と混合しつつ反応させることにより行なう方法が好ましい。ここで、フェノール類とはフェノール及びフェノールの誘導体を意味する。例えば、フェノールの他にm-クレゾール等の3官能性のものやビスフェノールA等の4官能性のものなどを挙げることができる。また、これら複数種を混合したものも使用できる。ホルムアルデヒド類としては、ホルマリンが最適であるが、パラホルムアルデヒドも使用可能である。さらに反応触媒としては、ヘキサメチレンジアミン等のようにフェノールとベンゼン核の間に-NCH₂結合を生成するような塩基性物質を用いることができる。

【0030】

これらフェノール類とホルムアルデヒド類及び反応触媒に黒鉛粉末を加えて反応容器中で反応させる。この場合、フェノール類とホルムアルデヒド類の配合比率はモル比でフェノール類1に対してホルムアルデヒド類1～3.5の範囲内に設定することが好ましい。更に黒鉛類粉末はフェノール類100重量部に対して黒鉛類粉末5～3000重量部の範囲内に設定することが好ましい。また、この反応は反応系を攪拌可能な量の水を存在させることにより行う。

【0031】

また、黒鉛類粉末粒子の内部の空隙部分に液を浸透させ、重合させることが必要なため、攪拌前、攪拌中に1回から十数回の真空引きを行うことができる。ただし、フェノール類、ホルムアルデヒド類が多く揮発するので、好ましくは黒鉛類粉末を水と混合してから真空引きを行い、常圧に戻した後フェノール類とホルムアルデヒド類を加えて混合することが好ましい。真空の程度は低いほど良いが、100 torrから1 torr程度が好ましい。

【0032】

一般に黒鉛類粉末は水との親和性が良くないことが多い。その場合は表面酸化により黒鉛類粉末を予備処理してから使用することができる。表面酸化方法としては、空気酸化、硝酸等による処理、重クロム酸カリウム水溶液処理など既知の方法が使用できる。

【0033】

フェノール類、ホルムアルデヒド類、触媒類、黒鉛類粉末、水の混合を実施すると、反応当初では反応系はマヨネーズ程度の粘度を有しているが、次第に黒鉛類粉末を含んだフェノール類とホルムアルデヒド類との縮合反応物が反応系中の水と分離し始める。所望するまで反応が進んだ後、攪拌を停止させ、冷却すると黒色粒子が沈殿物として生成する。これを洗浄、ろ過して使用することができる。

【0034】

樹脂類の析出量の制御は、反応系のフェノール類、ホルムアルデヒド類の濃度を高めることにより多くすることができ、低めることで少なくすることができる。従って、制御は水の量を加減すること、またフェノール類、ホルムアルデヒド類を加減することにより行うことができる。これらは反応前に調整しておくことの他に、反応中に系内に滴下することにより調整することもできる。

【0035】

有機化合物は溶液として使用する方が低粘度となり、核となる炭素材粒子の内部まで均一に浸透するため好ましい。溶液に用いる溶媒としては、重合体原料が溶解及び／または分散する溶媒であれば特に限定されないが、水、アセトン、エタノール、アセトニトリル、酢酸エチル等が挙げられる。

【0036】

付着及び／または浸透時の雰囲気としては、大気圧下、加圧下、減圧下のいずれであっても良いが、炭素材粒子と有機化合物の親和性が向上することから減圧下で付着させる方法が好ましい。

本発明により付着及び／または浸透された炭素材料層は、炭素表面層の状態を示すレーザーラマンスペクトルにおける、 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比が0.4以下である結晶質に富んだ炭素層である。該ピーク強度比が0.4以上であると、炭素層の結晶性が充分でなく、本発明の電池電極用炭素材料の放電容量、クーロン効率が低くなり好ましくない。

【0037】

[炭素繊維の接着方法]

本発明の電池電極用炭素材料には表面に炭素繊維が付着していることが好ましい。本発明で使用する炭素繊維としては、導電性が高く、繊維径が細く、アスペクト比が大きいという理由から、気相成長で製造されたいわゆる気相法炭素繊維が好ましい。また気相法炭素繊維の中でも、導電性が高い方が好ましく、結晶化度の高いものが望ましい。また、当該炭素材料を電極化し、リチウムイオン電池に組み込んだ場合、負極全体に素早く電流を流すことが必要があるので、気相法炭素繊維の結晶成長方向は繊維軸に平行であり、繊維が枝分かれ（分岐状）をしていることが好ましい。分岐状繊維であれば炭素粒子間が繊維によって電気的に接合し易くなり、導電性が向上する。

【0038】

気相法炭素繊維は、例えば、高温雰囲気下に、触媒となる鉄と共にガス化された有機化合物を吹き込むことで製造することができる。

気相法炭素繊維は、製造した状態のままのもの、例えば $800\sim1500^\circ\text{C}$ で熱処理したもの、例えば $2000\sim3000^\circ\text{C}$ で黒鉛化処理したもののはれも使用可能であるが、 1500°C 程度で熱処理されたものがより好適である。

【0039】

また、本発明の気相法炭素繊維の好ましい形態として、分岐状繊維があるが、分岐部分はその部分を含めて繊維全体が互いに連通した中空構造を有している箇所があつてもよい

。そのため纖維の円筒部分を構成している炭素層が連続している。中空構造とは炭素層が円筒状に巻いている構造であって、完全な円筒でないもの、部分的な切断箇所を有するもの、積層した2層の炭素層が1層に結合したものなどを含む。また、円筒の断面は完全な円に限らず楕円や多角化のものを含む。尚、炭素層の結晶性について炭素層の面間隔 d_{002} は限定されない。因みに、好ましいものはX線回折法による d_{002} が0.344 nm以下、好ましくは0.339 nm以下、より好ましくは0.338 nm以下であって、結晶のC軸方向の厚さ L_c が40 nm以下のものである。

【0040】

本発明で使用する気相法炭素纖維は、纖維外径2~1000 nm、アスペクト比10~15000の炭素纖維であって、好ましくは纖維外径10~500 nm、纖維長1~100 μm (アスペクト比2~2000)、あるいは纖維外径2~50 nmであって纖維長0.5~50 μm (アスペクト比10~25000) のものである。

【0041】

気相炭素纖維製造後、2000℃以上の熱処理を行うことでさらに結晶化度を上げ、導電性を増すことができる。また、この場合においても、黒鉛化度を促進させる働きのあるホウ素などを熱処理前に添加しておくことが有効である。

【0042】

負極における気相法炭素纖維の含有量は、0.01~20質量%の範囲がよく、好ましくは0.1~15質量%、より好ましくは0.5~10質量%である。含有量が20質量%を超えると電気容量が小さくなり、0.01質量%未満では低温(例えば、-35℃)における内部抵抗の値が大きくなってしまう。

【0043】

気相法炭素纖維は、纖維表面の凹凸、乱れがあるものが多いが、核となる炭素質粉体粒子との密着性が向上し、充放電を繰り返しても負極活物質と導電性補助剤としての役割も兼ねている気相法炭素纖維が解離せず密着している状態を保つことができ、電子伝導性が保持できサイクル特性が向上する。

【0044】

また、気相法炭素纖維が分岐状纖維を多く含む場合は、効率よくネットワークを形成することができ、高い電子伝導性や熱伝導性を得やすい。また、活物質を包むように分散することができ、負極の強度を高め、粒子間の接触も良好に保てる。

【0045】

また、粒子間に気相法炭素纖維が入ることで、電解液の保液性が大きくなり、低温環境時でもスムーズにリチウムイオンのドープ・脱ドープが行われる。

【0046】

本発明の核となる炭素材料粒子に炭素層を付着及び/または浸透させた電池電極用炭素材料に炭素纖維を付着させる方法としては特に限定されない。例えば、核となる炭素材料粒子に有機化合物またはその溶液を付着及び/または浸透させる工程において纖維径2~1000 nmの炭素纖維を添加し、形成した有機化合物に該炭素纖維を接着させることにより、粒子上に纖維径2~1000 nmの炭素纖維を付着させることができる。また、本発明においては、核となる炭素材料粒子に有機物が付着させた後、炭素纖維を含む混合物を含有する粒子を混合し、攪拌処理させることで炭素纖維を付着させることもできる。

【0047】

攪拌方法は特に限定されないが、例えば、リボンミキサー、スクリュー型ニーダー、スバルタンリューザー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、万能ミキサー等の装置を使用することができる。

搅拌処理時の温度及び時間は特に限定されないが、粒子及び有機物の成分及び粘度等に応じて適宜選択されるが、通常0℃～150℃程度、好ましくは20℃～100℃程度の範囲とする。

【0048】

〔熱処理条件〕

リチウムイオン等の挿入による充放電容量を高める為には炭素材料の結晶性を向上させることが必要である。炭素の結晶性は一般的に最高熱履歴と共に向上するため、電池性能を向上させるためには熱処理温度は高い方が好ましい。2500℃以上の熱処理温度が良いが、好ましくは2800℃以上、さらに好ましくは3000℃以上である。

【0049】

本発明の電池電極用炭素材料の場合、芯材となる黒鉛粉体はすでに結晶性が高いものを使用するため、高温での熱処理は特に必要ないが、複合化した炭素層の結晶性を発達させるためある程度の熱処理は必要である。好ましくは2500℃以上の熱処理温度が良いが、好ましくは2800℃以上、さらに好ましくは3000℃以上である。熱処理温度が2500℃より低い場合には、複合炭素層の結晶性が十分に発達しないため、放電容量が低くなりクーロン効率も低下する。

【0050】

熱処理のための昇温速度については、公知の装置における最速昇温速度及び最低昇温速度の範囲内では特に性能に大きく影響しない。しかし、粉体であるため、成形材等のようにひび割れの問題などが殆どないため、コスト的な観点からも昇温速度は早いほうがよい。常温から最高到達温度までの到達時間は好ましくは12時間以下、さらに好ましくは6時間以下、特に好ましくは2時間以下である。

【0051】

熱処理装置は、アチソン炉、直接通電加熱炉など公知の装置が利用できる。また、これらの装置はコスト的に有利である。しかし、窒素ガスの存在が粉体の抵抗を低下させたり、酸素による酸化によって炭素質材料の強度が低下することがあるため、好ましくは炉内雰囲気をアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスに保持できるような構造の炉が好ましい。例えば容器自体を真空引き後ガス置換可能なバッチ炉や、管状炉で炉内雰囲気をコントロール可能なバッチ炉あるいは連続炉などである。

【0052】

〔電池電極用炭素材料〕

本発明の黒鉛粒子を芯材とし、炭素材料を複合化させた電池電極用炭素材料は、フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度（算出方法は後述の実施例の項参照）が0.85～0.99であることが好ましい。平均円形度が0.85より小さいと電極成形時の充填密度が上がらないため体積当たりの放電容量が低下する。また、平均円形度が0.99より大きい場合は、微粉部分は円形度が低いため微粉部分がほとんど含まれないことになり、電極成形時の放電容量が上がらない。更に該円形度の値が0.90未満の粒子の含有率が2～20個数%の範囲に制御されていることが好ましい。

【0053】

本発明の黒鉛粒子を芯材とし、炭素材料を複合化させた電池電極用炭素材料の粒度は、フロー式粒子像解析装置による体積基準の粒度分布により中心粒径D₅₀が1～80μm程度であることが好ましい。より好ましくは5～40μmであり、さらに好ましくは10～30μmである。

【0054】

平均粒径が小さいとリチウムイオンと電気化学的な反応に効率よく関与できない粒子と

なり、容量、サイクル特性が低下する。また、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ より小さいと、粉碎に伴った結晶方向に沿って割れていく傾向があるので、アスペクト比が大きくなりやすく、比表面積が大きくなりやすい。また、例えば、電池の電極を作製する場合、一般に負極材料をバインダーによりペーストとし、それを塗布する方法が採られている。負極材料の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合だと、 $1\text{ }\mu\text{m}$ より小さい微粉がかなり含まれていることになり、ペーストの粘度が上がり塗布性も悪くなる。

【0055】

さらに、平均粒径 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以上のような大きな粒子が混入していると電極表面に凹凸が多くなり、電池に使用されるセパレータを傷つける原因ともなる。例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子及び $80\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を実質的に含まないものが好適に使用できる。

【0056】

[二次電池の作製]

本発明の黒鉛粒子を芯材とし、炭素材料を複合化させた電池電極用炭素材料を用いて公知の方法によりリチウムイオン電池を作製することができる。

【0057】

リチウムイオン電池の電極では炭素材料の比表面積は小さい方がよい。本発明の炭素材料の比表面積（BET法）は $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると粒子の表面活性が高くなり、電解液の分解等によって、クーロン効率が低下する。さらに、電池の容量を高めるためには粒子の充填密度を上げることが重要である。そのためにもできるだけ球状に近いものが好ましい。この粒子の形状をアスペクト比（長軸の長さ／短軸の長さ）で表すとアスペクト比は6以下、好ましくは5以下である。アスペクト比は顕微鏡写真等から求めることができるが、レーザー回折散乱法で算出した平均粒子径Aと電気的検知法（コールタ・カウンタ法）により算出した平均粒子径Bから粒子を円板と仮定し、この円板の底面直径をA、体積を $(4/3) \times (B/2)^3 \pi = C$ とした場合、円板の厚みT=C/(A/2)² π で算出できる。従って、アスペクト比はA/Tとして得られる。

リチウム電池の電極では炭素材料の充填性がよい、嵩密度が高い方が単位体積当たりの放電容量は高くなる。

【0058】

電極は、通常のように結合材（バインダー）を溶媒で希釈して負極材料と混練し、集電体（基材）に塗布することで作製できる。

【0059】

バインダーについては、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマーや、SBR（ステレンブタジエンラバー）等のゴム系等公知のものが使用できる。溶媒には、各々のバインダーに適した公知のもの、例えばフッ素系ポリマーならトルエン、N-メチルピロリドン等、SBRなら水等、公知のものが使用できる。

バインダーの使用量は、バインダーの種類によるので、一概に規定できないが、フッ素系ポリマーの場合には、負極材料100質量部に対して5～20質量部であり、SBRの場合には、負極材料100質量部に対して1～10質量部、好ましくは1.5～5質量部である。

【0060】

本発明の炭素層を付着及び／または浸透させた電池電極用炭素材料とバインダーとの混練には、リボンミキサー、スクリュー型ミキサー、スバルタンリューザー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、万能ミキサー等公知の装置が使用できる。

【0061】

混練後の集電体への塗布は、公知の方法により実施できるが、例えばドクターブレードやバーコーターなどで塗布後、ロールプレス等で成形する方法等が挙げられる。

集電体としては、銅、アルミニウム、ステンレス、ニッケル及びそれらの合金など公知の材料が使用できる。

セパレーターは公知のものが使用できるが、特にポリエチレンやポリプロピレン性の厚み5~50μmのマイクロポーラスフィルムが好ましい。

【0062】

本発明におけるリチウムイオン電池における電解液及び電解質は公知の有機電解液、無機固体電解質、高分子固体電解質が使用できる。好ましくは、電気伝導性の観点から有機電解液が好ましい。

【0063】

有機電解液としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル等のエーテル；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオニアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソラン等の環状エーテル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート；アーブチロラクトン；N-メチルピロリドン；アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒の溶液が好ましい。さらに、好ましくはエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、アーブチロラクトン等のエステル類、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、特に好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系非水溶媒を用いることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0064】

これらの溶媒の溶質（電解質）には、リチウム塩が使用される。一般的に知られているリチウム塩にはLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAlCl₄、LiSbF₆、LiSCN、LiCl、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂等がある。

【0065】

高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、ポリプロピレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、リン酸エステル重合体、ポリカーボネート誘導体及び該誘導体を含む重合体等が挙げられる。

【0066】

本発明における負極材料を使用したリチウムイオン電池において、用いられる正極材料はリチウム含有遷移金属酸化物である。好ましくは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として

含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお、主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、 $x=0\sim1.2$)、または $Li_yN_2O_4$ (Nは少なくともMnを含む。 $y=0\sim2$)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0067】

さらに、正極活物質は $Li_yM_aD_{1-a}O_2$ (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、DはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの中のM以外の少なくとも1種、 $y=0\sim1.2$ 、 $a=0.5\sim1$) を含む材料、または $Li_z(N_bE_{1-b})_2O_4$ (NはMn、EはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの少なくとも1種、 $b=1\sim0.2$ 、 $z=0\sim2$) で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

【0068】

具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ 、 $Li_xCo_bFe_{1-b}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_cCo_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cNi_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cV_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cFe_{2-c}O_4$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$) が挙げられる。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ ($x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$) が挙げられる。なお、xの値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0069】

正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\sim50\mu m$ が好ましい。 $0.5\sim30\mu m$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3\mu m$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15\mu m$ 以上 $25\mu m$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積は特に限定されないが、BET法で $0.01\sim50m^2/g$ が好ましく、特に $0.2m^2/g\sim1m^2/g$ が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

上記以外の電池構成上必要な部材の選択についてはなんら制約を受けるものではない。

【発明の効果】

【0070】

本発明によれば、作成した電極の配向性をX線パラメータで示し、その値を規定することで、リチウムイオン二次電池用負極材料として放電容量が大きく、クーロン効率、サイクル特性に優れ、不可逆容量が小さく有用な炭素材料を判別することができる。また、本発明の炭素材料の製造方法は、経済性、量産性に優れ、使用する被覆材は取扱い易く、安全性も改善された方法である。

本発明の電池電極用材料を用いた電池の放電容量は、 $340mAh/g$ 以上、さらには $340\sim365mAh/g$ とすることができます。

【実施例】**【0071】**

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

【0072】

粉体及び電極シートのX線回折での配向性の測定方法：

所定の圧力でプレスを行った電極を測定用セルに両面テープで貼り付け、下記条件のX線回折装置にセットした。

X線発生条件：電圧40KV、電流30mA、

測定範囲：110面 74～80°、004面 52～58°、

管球：銅、

得られた波形は平滑化し、バックグランド除去及びK α_2 除去を行い、その後の各波形の強度を、110面は $2\theta = 77 \sim 78.5^\circ$ の最大ピーク、004面は $2\theta = 53.2 \sim 54.7^\circ$ の最大ピークを選び、そのピーク強度比を算出した。

【0073】

平均円形度、体積基準の粒子径の測定方法：

本発明における炭素材料の平均円形度、体積基準の粒子径は、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100（システムックス社製）を用いて以下のように測定した。

測定用試料は $106\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターを通して微細なゴミを取り除いて精製した。試料0.1gを20mlのイオン交換水中に添加し、陰・非イオン界面活性剤0.1～0.5質量%加えることによって均一に分散させて調製した。分散方法としては、超音波洗浄機UT-105S（シャープマニファクチャリングシステム社製）を用い、5分間処理し測定用試料分散液を調製した。測定原理等の概略は、「粉体と工業」、VOL.32, No.2, 2000年、特開平8-136439号公報などに記載されているが、以下の通りである。

測定試料の分散液がフラットで透明なフローセル（厚み約 $200\text{ }\mu\text{m}$ ）の流路を通過したときにストロボ光が1/30秒間隔で照射されCCDカメラで撮像される。1/30秒毎の静止画像は常に一定容積になることから、その静止画像を一定枚数撮像し画像解析することにより、単位体積当たりの粒子数を大きさ別に定量的に算出することができ体積基準の粒度分布を測定することができる。

【0074】

また、円形度は下記式によって算出される。

$$\text{円形度} = (\text{円相当径から求めた円の周囲長}) / (\text{粒子投影像の周囲長})$$

円相当径とは実際に撮像された粒子の周囲長さと同じ投影面積を持つ真円の直径であり、この円相当径から求めた円の周囲長を実際に撮像された粒子の周囲長で割った値である。例えば真円で1、形状が複雑になるほど小さい値となる。

平均円形度は、測定された粒子個々の円形度の平均値である。

【0075】

電池評価方法：

(1) 電極シート作製用ペースト作成

負極材料1質量部に呉羽化学製KFポリマーL1320（ポリビニリデンフルオライド（PVDF）を12質量%含有したN-メチルピロリドン（NMP）溶液品）0.1質量部を加え、プラネタリーミキサーにて混練し主剤原液とした。

【0076】**(2) 電極シート作製**

主剤原液にNMPを加え、粘度を調整した後、高純度銅箔上でドクターブレードを用いて $250\text{ }\mu\text{m}$ 厚に塗布した。これを 120°C 、1時間真空乾燥し、 $18\text{ mm}\phi$ に打ち抜いた。さらに、打ち抜いた電極を超鋼製プレス板で挟み、プレス圧が電極に対して $1\times 10^3\sim 3\times 10^3\text{ kg/cm}^2$ となるようにプレスした。

その後、真空乾燥器で 120°C 、12時間乾燥後し、評価用電極とした。

これらは前述した電極シートのX線回折での配向性の測定方法にも使用した。

【0077】

(3) 電池作成

下記のようにして3極セルを作製した。なお以下の操作は露点 -80°C 以下の乾燥アルゴン雰囲気下で実施した。

ポリプロピレン製のねじ込み式フタ付きのセル（内径約 18 mm ）内において、上記（2）で作製の銅箔付き炭素電極（正極）と金属リチウム箔（負極）をセパレーター（ポリプロピレン製マイクロポーラスフィルム（セルガード2400））で挟み込んで積層した。さらにリファレンス用の金属リチウムを同様に積層した。これに電解液を加えて試験用セルとした。

【0078】

(4) 電解液

EC系：EC（エチレンカーボネート）8質量部及びDEC（ジエチルカーボネート）12質量部の混合品で、電解質としてLiPF₆を1モル／リットル溶解した。

【0079】

(5) 充放電サイクル試験

電流密度 0.2 mA/cm^2 （ 0.1 C 相当）で定電流低電圧充放電試験を行った。

充電（炭素へのリチウムの挿入）はレストポテンシャルから 0.002 V まで 0.2 mA/cm^2 でCC（コンスタントカレント：定電流）充電を行った。次に 0.002 V でCV（コンスタントボルト：定電圧）充電に切り替え、電流値が $25.4\text{ }\mu\text{A}$ に低下した時点で停止させた。

放電（炭素からの放出）は 0.2 mA/cm^2 （ 0.1 C 相当）でCC放電を行い、電圧 1.5 V でカットオフした。

【0080】

実施例 1

芯材黒鉛材料として、体積基準の平均粒径（D50） $10\text{ }\mu\text{m}$ 、平均円形度0.88、透過型電子顕微鏡における明視野像で結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の面積の比率が80:20である炭素質粉体（100g）を使用した。BET法による比表面積 $5.6\text{ m}^2/\text{g}$ 、X線回折スペクトルでの $C_0=0.6710\text{ nm}$ 、この材料の表面のレーザーラマングスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比は、 1580 cm^{-1} ピーク強度/ 1360 cm^{-1} ピーク強度=0.21であった。

反応容器に、この黒鉛材料を300質量部、フェノールを398質量部、37%ホルマリンを466質量部、反応触媒としてヘキサメチレンテトラミンを38質量部、さらに水を385質量部それぞれ投入した。これを 60 rpm で20分攪拌した。次に攪拌しつつ容器を3 Torrまで真空引きして5分間保持し、大気圧まで戻す操作を3回繰り返し、造粒物内部まで液を含浸させた。さらに攪拌を続けつつ 150°C に加熱して保持した。内容物は最初マヨネーズ状の流動性を有していたが、次第に、黒鉛を含むフェノールとホルムアルデヒドとの反応物と水を主体とする層が分離はじめ、約15分後に黒鉛とフェノール樹脂とからなる黒色の粒状物が反応容器内に分散した状態となった。この後、さらに60分間 150°C で攪拌した後反応容器の内容物を 30°C まで冷却し、攪拌を停止した。

- 容器の内容物をろ過して得た黒色粒状物を水洗後、更にろ過して流動層式の乾燥機を用いて、熱風温度55℃で5時間乾燥することで、黒鉛・フェノール樹脂粒状物を得た。

【0081】

次にこの黒鉛フェノール樹脂粒状物を、ヘンシェルミキサーにて1800 rpmで、5分間解碎した。次にこの混合物を加熱炉にて、この内部を真空置換してアルゴン雰囲気下とした後、アルゴンガスを流しつつ昇温した。3000℃で10分間保持してその後冷却した。室温まで冷却後、得られた熱処理品を目開き63 μmの篩により篩分けし、篩下を負極材料サンプルとした。この材料の透過型電子顕微鏡写真(×25,000)から任意に選んだ一辺が5 μmの正方形領域の制限視野回折パターンにおいて、2つ以上のスポット状の回折パターンを有する領域と、(002)面に由来する一つのスポットのみ現れる領域の比率は、面積比で82:18であった。X線回折スペクトルでの $C_0 = 0.67$ 15 nm、この材料の表面の炭素層のレーザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比は、 1580 cm^{-1} ピーク強度/ 1360 cm^{-1} ピーク強度=0.20であった。芯材黒鉛粒子と同様の高結晶性であった。この複合黒鉛粒子の平均粒径D50は15 μm、比表面積は $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0082】

この複合黒鉛粒子を上述した方法で電極シートとし、粉末及び電極シートのX線回折での配向性を測定した結果を表1に示す。電池評価電解液としてEC系を使用した単セル式の電池評価装置にかけた。

充放電サイクル試験1サイクル目の容量・クーロン効率、50サイクル目の容量を調べた。結果を表2に示す。

【0083】

実施例2：

芯材黒鉛粒子として、平均粒径5 μmの鱗片状黒鉛をハイブリダイザー(奈良機械製)にて球状化し、体積基準の平均粒径(D50)15 μm、平均円形度0.86、透過型電子顕微鏡における明視野像で結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の面積の比率が90:10である炭素質粉体(100 g)を使用した。BET法による比表面積 $5.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、X線回折スペクトルでの $C_0 = 0.6712 \text{ nm}$ 、この材料の表面のレーザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比は、 1580 cm^{-1} ピーク強度/ 1360 cm^{-1} ピーク強度=0.20であった。これに実施例1と同様の処理を加えた。

粉末及び電極シートのX線回折での配向性を測定した。電極シートのX線回折での004面の測定結果を図1に、110面の測定結果を図2に示し、最大ピーク強度比を表1に示した。

充放電サイクル試験1サイクル目の容量・クーロン効率、50サイクル目の容量を調べた。結果を表2に示す。

【0084】

実施例3：

芯材黒鉛材料として、体積基準の平均粒径(D50)6 μm、平均円形度0.80に調整した透過型電子顕微鏡における明視野像で結晶質炭素部分と非晶質炭素部分の面積の比率が80:20である炭素質粉体(100 g)を使用した。BET法による比表面積 $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、X線回折スペクトルでの $C_0 = 0.6716 \text{ nm}$ 、この材料の表面のレーザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比は、 1580 cm^{-1} ピーク強度/ 1360 cm^{-1} ピーク強度=0.22であった。

これにフェノール樹脂モノマーのエタノール溶液(樹脂固形分換算で5.5質量部)に

水5.0質量部を加えて攪拌し、十分に溶解させた溶液をフェノール樹脂固形分が炭素質粉体に対して20質量%となるように加え、プラネタリーミキサーにて30分間混練した。この混合物を真空乾燥機にて150℃で2時間乾燥した。次にこの混合物を加熱炉にて、この内部を真空置換してアルゴン雰囲気下とした後、アルゴンガスを流しつつ昇温した。3000℃で10分間保持してその後冷却した。室温まで冷却後、得られた熱処理品を目開き63μmの篩により篩分けし、篩下を負極材料サンプルとした。このようにして実施例1の負極材料を得た。この材料の表面の炭素層のレザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比は、 1580 cm^{-1} ピーク強度/ 1360 cm^{-1} ピーク強度=0.24であった。これに実施例1と同様の処理を加えた。

この試料を電池評価電解液としてEC系を使用した単セル式の電池評価装置にかけた。

粉末及び電極シートのX線回折での配向性を測定した結果を表1に示す。また、充放電サイクル試験1サイクル目の容量・クーロン効率、50サイクル目の容量を調べた。結果を表2に示す。

【0085】

実施例4：

実施例1の反応開始前の反応容器に、2800℃で黒鉛化した気相法炭素繊維（繊維径150nm、アスペクト比100）を5質量%加えて攪拌、混合した以外は、実施例1と同様の方法で得た試料を、実施例1の試料と同様に表1のごとくX線回折での配向性を測定し、電池評価電解液としてEC系を使用した単セル式の電池評価装置にかけた。充放電サイクル試験1サイクル目の容量・クーロン効率、50サイクル目の容量を調べた。結果を表2に示す。

【0086】

比較例1：

実施例1の核となる炭素質粉体（体積基準の平均粒径（D50）20μm、平均円形度0.88に調整し、透過型電子顕微鏡における明視野像で高結晶性炭素部分と非晶質炭素部分の比率が80：20）を表面炭素層をつけずに使用した。この材料の表面の炭素層のレザーラマンスペクトルによる 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比は、 1580 cm^{-1} ピーク強度/ 1360 cm^{-1} ピーク強度=0.39であった。

これら試料を実施例1の試料と同様に実施例1の試料と同様にX線回折での配向性を測定した。電極シートのX線回折での004面の測定結果を図3に、110面の測定結果を図4に示し、最大ピーク強度比を表1に示した。また、電池評価電解液としてEC系を使用した単セル式の電池評価装置にかけ、充放電サイクル試験1サイクル目の容量・クーロン効率、50サイクル目の容量を調べた。結果を表2に示す。

【0087】

比較例2：

実施例1と同じ材料に同じ処理を実施し、最終の熱処理温度を1000℃で実施したサンプルを作成した。断面のTEM像から任意に選んだ一辺が5μmの正方形領域の制限視野回折パターンにおいて、2つ以上のスポット状の回折パターンを有する領域と、(002)面に由来する一つのスポットのみ現れる領域の比率は、面積比で25:75であった。その充放電サイクル試験1サイクル目の容量・クーロン効率、50サイクル目の容量を調べた。結果を表2に示す。

【0088】

【表1】

試料	ピーク強度比		
	プレスなし(粉末)	1tonプレス	3tonプレス
実施例1	0.45	0.13	0.12
実施例2	0.53	0.20	0.17
実施例3	0.59	0.28	0.19
実施例4	0.44	0.12	0.11
比較例1	0.17	0.037	0.032
比較例2	0.18	0.035	0.033

【0089】

【表2】

試料	容量(mAh/g) (1サイクル)	クーロン効率(%) (1サイクル)	容量(mAh/g) (50サイクル)
実施例1	360	94	356
実施例2	352	93	349
実施例3	350	92	345
実施例4	353	93	352
比較例1	330	90	325
比較例2	350	89	310

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1】実施例2の炭素質粉体から作成した電極シートのX線回折における004面の測定チャートである。

【図2】実施例2の炭素質粉体から作成した電極シートのX線回折における110面の測定チャートである。

【図3】比較例1の炭素質粉体から作成した電極シートのX線回折における004面の測定チャートである。

【図4】比較例1の炭素質粉体から作成した電極シートのX線回折における110面の測定チャートである。